

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.019

山茶籽粉吸附亚甲基蓝的性能研究^{*}

张 佳¹ 任秉雄² 王 鹏³ 王崇臣^{1,3**}

(1. 北京应对气候变化研究和人才培养基地(北京建筑大学), 北京, 100044;

2. 北京赛科时代环保科技有限公司, 北京, 100037;

3. 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室(北京建筑大学), 北京, 100044)

摘 要 为研究山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附行为,对不同温度下(298、303、308、313、318K)的吸附数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevish 模式进行拟合,用伪一级动力学方程和伪二级动力学方程描述山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附动力学过程,并计算了 Gibbs 自由能变(ΔG^θ)、焓变(ΔH^θ)和熵变(ΔS^θ)等热力学函数.结果表明,山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附能力随着温度的升高而降低;Langmuir 方程更适合描述其吸附行为. Gibbs 自由能变(ΔG^θ)、焓变(ΔH^θ)和熵变(ΔS^θ)均小于零,说明此吸附过程是自发进行的、放热的、趋于有序的吸附过程.伪二级动力学方程更适用于描述山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附动力学过程.

关键词 山茶籽粉,亚甲基蓝,吸附,热力学,动力学.

染料、纺织、造纸、皮革、印刷和塑料等工业每年都会排放大量的有色废水^[1].据统计,我国每生产 1t 染料就排放废水 744 t,而在印染过程中,染料的流失率约为 10%—20%,其中流失的染料中约 50% 进入环境^[2].染料(颜色)是废水中最早被确认的一类污染物.即使水体中存在少量染料(对一些染料而言,浓度低于 1 mg·L⁻¹),也会表现出颜色的变化^[1],进而降低其透光性,抑制水生植物的光合作用和生长,降低水中溶解氧,破坏水生生态系统.这种污染不仅会带来人体感官上的不悦^[1,3],而且很多染料都被怀疑具有毒性和致癌、致突变作用^[1,3].因此,去除水中染料类污染物对保护环境具有十分重要的意义.

染料对光稳定,且不易被氧化和降解.目前,含染料废水常用的处理方法有微生物降解、化学氧化、凝聚、膜分离和吸附法^[4].在所有的的方法中,吸附法被认为是一种去除水体染料最为有效的方法.这种方法不仅简单、经济有效、不需要太高的操作温度,而且能同时去除多种染料^[1].常用的多孔吸附剂包括活性炭、沸石、木屑、离子交换树脂和聚合吸附剂等^[5-7].

山茶籽粉是山区野生山茶籽脱油后的废弃物,据统计,单就广西龙胜县而言,每年有茶籽粉饼逾 2000 t,而未能得到充分合理利用.亚甲基蓝是一种常见染料,可用于麻、蚕丝织物、纸张的染色以及竹、木的着色,还可用于制造墨水和色淀及生物、细菌组织的染色等方面.

本文将使用山茶籽粉为吸附剂,研究其吸附去除水中染料亚甲基蓝的可行性,研究其吸附染料过程的吸附方式、热力学参数及动力学方程,探讨其吸附机理,以期为水中染料分子去除或回收利用提供新材料,为林业废弃物的深度利用探索新途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

仪器:722S 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),SHZ-82 型恒温振荡器(常州国华电器有限公司),Spectrum-100 傅立叶变换红外光谱仪(美国珀金-埃尔默公司).

试剂:亚甲基蓝(分析纯),分子式 C₁₆H₁₈N₃SCl·3H₂O,相对分子质量为 373.90.

2012 年 11 月 15 日收稿.

^{*}北京市属市管高等学校人才强教计划项目(PHR201106124);水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07320-002);北京建筑工程学院大学生科技研究项目;环境科学与环境工程教学专项(2013)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:010-68322124, E-mail: chongchenwang@126.com

吸附剂:山茶籽粉(北京博扬信科技有限公司),过 30 目筛(粒径 $<0.59\text{ mm}$),经用自来水超声波提取色素后于自然风干后待用,外观为棕色粉末.

1.2 吸附剂表征

用 Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪在 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内记录吸附剂山茶籽粉吸附染料前后的红外光谱(KBr 压片),以判断吸附前后山茶籽粉的主要官能团.

1.3 吸附量与吸附率的测定

在 250 mL 的锥形瓶里加入一定量($6, 8, 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的山茶籽粉和 200 mL 定浓度($60, 80, 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的亚甲基蓝溶液,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH,密封后放入一定温度(308 K)、转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温水浴振荡器中振荡.每隔一定时间用一次性针头过滤器($0.45\text{ }\mu\text{m}$)取样,在波长为 662 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度(A).同时,保持其他条件相同,不加山茶籽粉的反应体系作为空白对照实验,以扣除瓶壁对染料的吸附.吸附量及去除率按照式(1)和(2)计算^[8].

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 为染料初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 为吸附平衡时溶液中的染料浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为反应溶液体积(L), W 为吸附剂的用量(g)

1.4 pH 对吸附效果的影响

为了研究 pH 对于吸附效果的影响,实验选取最优吸附剂量($8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和染料初始浓度($80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为研究体系,测定混合溶液的 pH 值为 5.5,然后调节溶液 pH ($3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5$),每隔一段时间用一次性针头过滤器($0.45\text{ }\mu\text{m}$)抽取 3.0 mL 溶液,用分光光度计测定溶液的吸光度 A ,计算溶液中染料的浓度.并比较不同 pH 条件下的吸附量及去除率.

1.5 吸附动力学研究

为了测定吸附剂对染料吸附的动力学数据,实验选取最优吸附剂量($8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和染料初始浓度($80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为研究体系,在温度为 308 K ,其他条件相同的情况下,每隔一段时间用一次性针头过滤器($0.45\text{ }\mu\text{m}$)抽取 3.0 mL 溶液,用分光光度计测定溶液的吸光度 A ,计算溶液中染料的浓度.然后,将任意时间的吸附量和吸附时间的数据分别代入 Langergren 伪一级动力学方程(式(3))^[9]和伪二级动力学方程(式(4))^[9]判断哪种方程能较好地描述其吸附过程.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

1.6 吸附等温线的确定

在一系列 250 mL 锥形瓶中加入不同初始浓度($40, 80, 120, 160, 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的亚甲基蓝溶液,山茶籽粉浓度为 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,在不同温度($298, 303, 308, 313, 318\text{ K}$)下振荡($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),在吸附平衡后取样测定溶液中染料的浓度,计算平衡吸附量 q_e .

对 5 个不同的温度($298, 303, 308, 313, 318\text{ K}$)下亚甲基蓝被山茶籽粉吸附的等温吸附数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevish 吸附等温方程(式(5)—(7))^[8]进行分析.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_{DR} \varepsilon^2, \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

其中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; n 为 Freundlich 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$; ε 为 polenyi 势; K_{DR} 为与吸附能力有关的常数,其值与平均吸附自由能 E 的

关系是 $E = (2K_{DR})^{-1/2}$.

1.7 吸附热力学函数的计算

本实验拟通过式(8)—(9)^[10]计算吸附剂吸附染料的热力学状态函数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ .

$$\Delta G^\theta = -RT\ln K_L$$

(8)

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT}$$

(9)

式中, R 为气体摩尔常数,取值为 $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; K_L 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. 以 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图,根据其线性关系求出 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ .

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

山茶籽粉吸附亚甲基蓝前后的红外光谱列于图 1 中,可知 3433 cm^{-1} 处存在一个强而宽的吸收峰,说明山茶籽粉表面存在—OH 的伸缩振动,可能源于山茶籽粉中纤维素众多的羟基所致. 吸附亚甲基蓝后波长蓝移 17 cm^{-1} 至 3416 cm^{-1} ,说明—OH 参与了吸附过程. 1631 cm^{-1} 处的吸收峰分别来自羧基和酮基中的 $\text{C}=\text{O}$ 特征伸缩振动,吸附过程中蓝移 2 cm^{-1} 至 1629 cm^{-1} . 吸收亚甲基蓝前后的 2925 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在— CH_3 的不对称伸缩振动;吸收前的 1033 cm^{-1} 和吸收后的 1032 cm^{-1} 处为—OH 的弯曲振动峰,而波数小于 1000 cm^{-1} 范围内的吸收峰可能来自山茶籽粉中的杂环芳烃^[4].

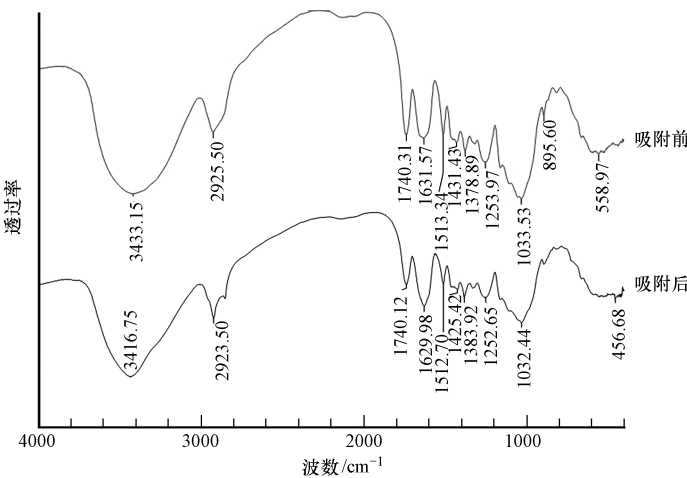


图 1 山茶籽粉的红外光谱
Fig. 1 Infrared spectra of tea seed powder

2.2 反应时间及溶液初始浓度对吸附量及吸附率的影响

在 $T=308\text{ K}$ 下,亚甲基蓝初始浓度为 $60,80,100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及吸附剂山茶籽粉用量为 $6,8,10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附时间 t 对吸附量 q 以及对吸附率 η 的影响如图 2 所示. 由图 2(a)可知,山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附量 q 随着时间的增加而迅速变大,直到吸附量变化缓慢,并逐渐趋于平稳. 除山茶粉用量为 $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和亚甲基蓝初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 外(达到平衡的时间为 40 min),其余各组达到吸附平衡所需时间较短($20\text{—}30\text{ min}$),曲线较为陡峭. 从图 2 还可以看出吸附量随着亚甲基蓝初始浓度的增加而增加. 吸附剂用量为 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和亚甲基蓝初始浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 6 min 时吸附去除率能达 95% , 15 min 时升至 98% ,而 30 min 时能保持在 99% (图 2(b)),且肉眼不能看出亚甲基蓝的颜色.

2.3 溶液的 pH 对吸附效果的影响

当温度为 308 K 、山茶籽粉的浓度为 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、亚甲基蓝的浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,混合后溶液的 pH 值为 $3.5,4.5,5.5,6.5,7.5$,吸附量及去除率如图 3 所示,最大吸附量从 $9.50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $9.72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,且吸附达到平衡所需的时间较短,即在 $20\text{—}30\text{ min}$ 内达到吸附平衡. 当溶液的 pH 值为 7.5 时,效果最好,去

除率达到 97%, 当 pH 值为 3.5、4.5、5.5、6.5 时, 去除率最大可达 95% 左右, 由上可知, 当溶液接近于中性时, 吸附效果最好. 从经济节约的角度考虑, 山茶籽粉吸附亚甲基蓝不需要调节溶液的 pH, 此时 pH 值为 5.5, 吸附量可达 $9.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 去除率可达 96%.

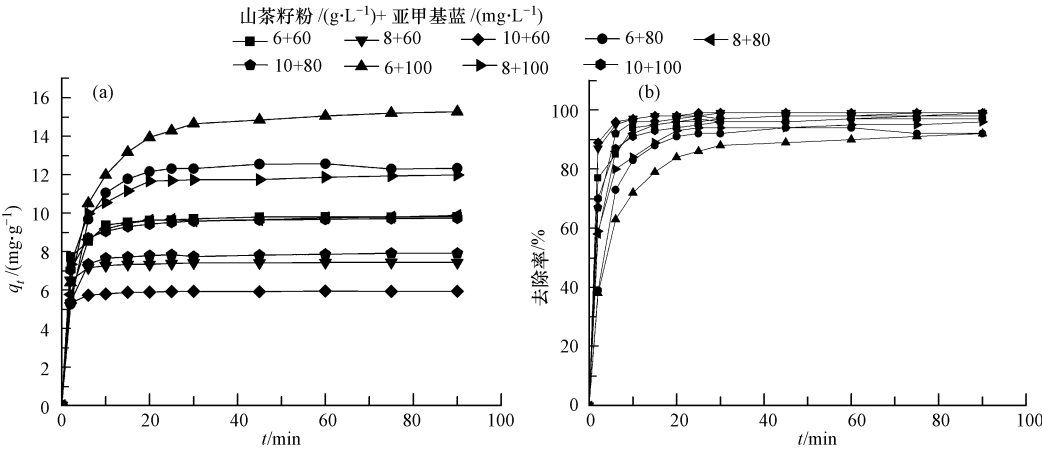


图 2 不同亚甲基蓝初始浓度和不同山茶籽粉用量下的吸附量(a)及吸附去除率(b)随时间的变化

Fig.2 Adsorption amount (a) and removal rate (b) of methylene blue on tea seed powder as a function of time with different initial methylene blue concentration and tea seed powder dose

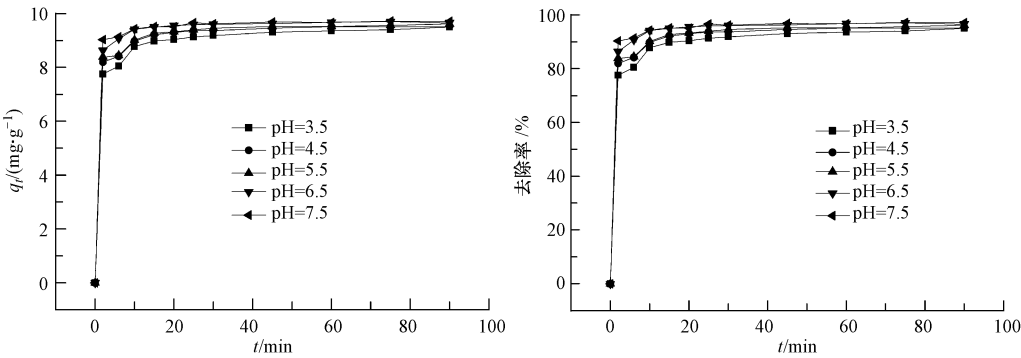


图 3 不同的 pH 条件下的吸附量及吸附去除率随时间的变化

Fig.3 Effect of pH value on the adsorption amount and removal rate of methylene blue on tea seed powder

2.4 吸附动力学分析

为全面研究山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附动力学特性, 找到适于描述此吸附过程的动力学模型, 本文选用 Langergren 伪一级动力学方程(式(3))和伪二级动力学方程(式(4))进行拟合, 结果如图 4 所示.

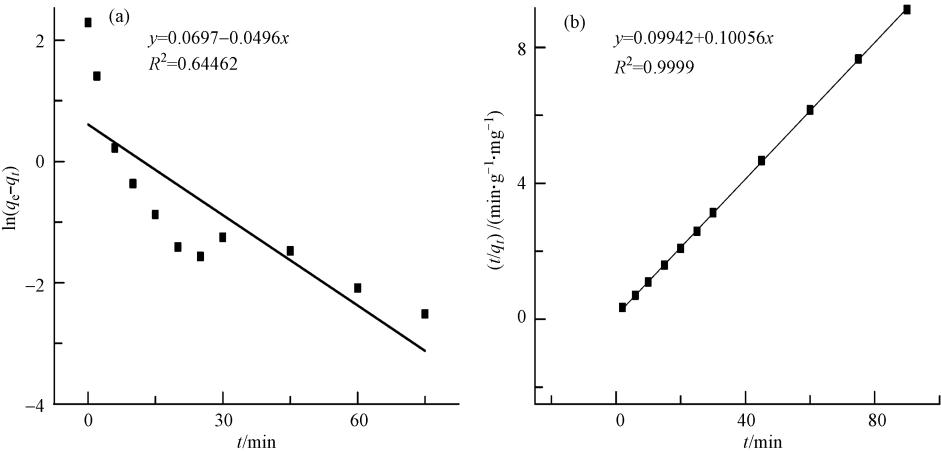


图 4 动力学方程的拟合曲线(a:伪一级动力学;b:伪二级动力学)

Fig.4 Kinetics equation fitting curve (a: Pseudo-first order kinetics;b: Pseudo-second order kinetics)

由图 4(a)和(b)可以看出,其中伪二级动力学方程的拟合效果较好, $R^2=0.9999$,根据伪二级动力学方程得出 $k_2=1.009\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 对应的理论的 q_e 为 $9.940\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实际测量所得的 $q_e(9.873\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 基本吻合.伪二级动力学方程描述了吸附反应发生的整个过程:亚甲基蓝分子由溶液经液膜扩散到山茶籽粉表面;分子在山茶籽粉颗粒内的扩散;分子在山茶籽粉外表面及内表面的吸附位点上与活性官能团发生配位交换反应,因此,该方程能更全面真实地反映亚甲基蓝分子在山茶籽粉上的吸附行为^[11].

由图 5 可知, q_t 对 $t^{1/2}$ 不是一条通过原点的直线,所以粒内扩散不是吸附过程的唯一控制步骤.初始 $15\text{ min}(t^{1/2}=3.9\text{ min}^{1/2})$ 内的快速吸附是外扩散控制的过程,此后吸附量随 $t^{1/2}$ 直线上升阶段是亚甲基蓝在山茶籽粉微孔中内扩散控制的吸附过程,之后 $75\text{ min}(t^{1/2}=8.7\text{ min}^{1/2})$ 内,直线趋于平缓,吸附量基本保持不变.当亚甲基蓝的初始浓度从 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, k 由 0.334 增加到 $1.534\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$.这是由于亚甲基蓝初始浓度增加时,相同时间内吸附剂表面的染料浓度也在增加,内扩散浓度梯度推动增加,吸附速率增大.图 6 可以看出孔扩散不是一条直线,说明孔扩散不是吸附的主要方式,只是亚甲基蓝分子通过孔隙进行吸附.随着浓度的增大,拟合系数增大,孔扩散线性增加,说明孔扩散和体系浓度有关.

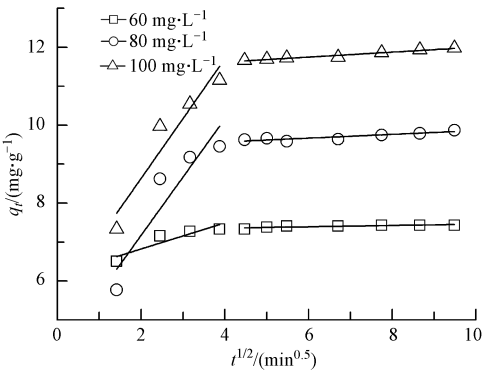


图 5 亚甲基蓝在山茶籽粉上吸附的颗粒内扩散模型拟合

Fig.5 Intra-particle diffusion plots for methylene blue adsorption on tea seed powder

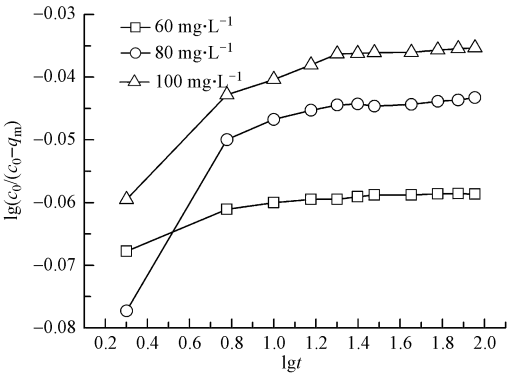


图 6 亚甲基蓝在山茶籽粉上吸附的孔扩散模型拟合

Fig.6 Pore diffusion plots for methylene blue adsorption on tea seed powder

2.5 吸附等温线

吸附等温线是吸附过程设计的重要依据,用来描述吸附剂和吸附质之间的平衡关系、亲和力及吸附剂的吸附能力.吸附等温线在估算和解释热力学参数、判断吸附剂和吸附质间的相互作用形式等方面也有重要价值.对 5 个不同温度下,亚甲基蓝在山茶籽粉上的等温吸附数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevish 吸附等温线方程(式(5)—(7))进行分析.

吸附等温线的 Langmuir 方程作图进行拟合,其他 2 种方程的作图略,拟合结果列于表 1 和图 7.由表 1 可看出拟合结果 $\text{Langmuir} > \text{Dubinin-Radushkevich} > \text{Freundlich}$,而且可看出吸附为理想的单分子层吸附.Langmuir 方程能很好地描述吸附等温线($R^2 > 0.9$). K_L 和 q_{max} 随着温度的升高而降低.

表 1 亚甲基蓝在山茶籽粉上的 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevish 吸附模型拟合参数

Table 1 Constants of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevish isotherms for methylene blue adsorption by tea seed powder at different temperatures										
温度/ K	$q_{\text{max}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Langmuir 方程			Freundlich 方程			D-R 方程		
		$q_{\text{max}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	K_{DR}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
298	9.05	9.19	0.266	0.9824	6.877	0.117	0.6949	0.034	3.824	0.8565
303	7.15	7.31	0.159	0.9678	6.370	0.095	0.3961	0.091	2.343	0.7331
308	6.02	6.19	0.128	0.9585	6.370	0.068	0.1648	0.149	1.835	0.5471
313	4.65	4.84	0.094	0.9346	6.645	0.027	0.0222	0.108	2.150	0.2974
318	3.57	3.75	0.077	0.9055	7.159	0.014	0.0038	0.102	2.210	0.1459

2.6 吸附热力学参数

本实验拟通过式(8)—(9)计算吸附剂吸附染料的热力学状态函数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ . 以 $\ln K_L$ (K_L 为 Langmuir 吸附常数) 对 $1/T$ 作图(图 8), 发现二者线性关系很好, 由此可计算出 ΔH^θ 和 ΔS^θ . 计算所得热力学状态函数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 列于表 2.

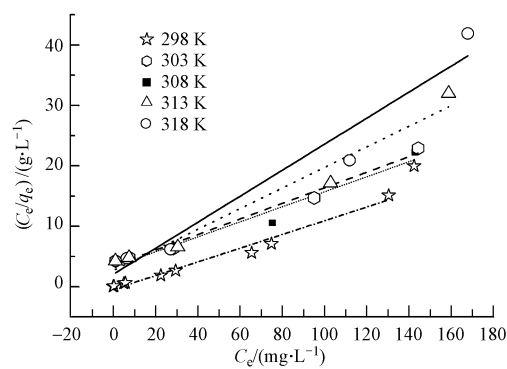


图 7 亚甲基蓝在山茶籽粉上的
Langmuir 吸附等温线

Fig. 7 Langmuir isotherms for the adsorption of methylene blue by tea seed powder

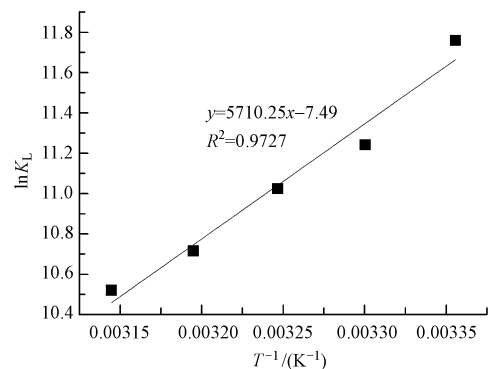


图 8 山茶籽粉吸附亚甲基蓝的过程中温度
对吸附平衡常数的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the equilibrium constants of methylene adsorption blue by tea seed powder

由表 2 可见, ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 均小于 0, 表明吸附过程为放热、趋于有序的自发过程. 对于物理吸附, ΔG^θ 的范围为 0— $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而对于化学吸附, ΔG^θ 的范围为 -80 — $-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在本文中, ΔG^θ 的变化范围为 -27.81 — $-29.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明, 此吸附过程是以物理吸附为主的物理化学吸附过程, 同时还包含离子交换过程^[12]. $\Delta H^\theta < 0$, 表明此过程放热. ΔH^θ 随着吸附量的增加而降低, 表明温度对吸附量呈负效应, 这与吸附等温线所得的结果一致. 且其绝对值大于 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 也表明此过程为以物理吸附为主的物理化学吸附过程^[13]. $\Delta S^\theta < 0$, 说明亚甲基蓝被吸附到山茶籽粉上, 使得吸附质分子失去一些自由度(包括但不限于平动和转动), 从而引发熵减小, 表明此过程是一个趋于有序的吸附过程.

表 2 山茶籽粉吸附亚甲基蓝的热力学状态函数值

Table 2 Values of thermodynamic parameters for the adsorption of methylene blue on tea seed powder

温度/K	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$\Delta G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
298	127973	-29.14		
303	76228	-28.32		
308	61322	-28.23	-62.33	-47.47
313	45024	-27.88		
318	37072	-27.81		

3 结论

- (1) 吸附的最适条件是温度为 298 K, 山茶籽粉的量为 $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚甲基蓝的量为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附在 30 min 内可达到平衡, 去除率达到 99%.
- (2) 山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附动力学行为可以用伪二级动力学方程来描述, 其线性相关系数达到 0.999 以上. 该吸附反应受液膜扩散, 颗粒内扩散及配位体交换反应等 3 个步骤控制.
- (3) 山茶籽粉对亚甲基蓝的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线方程, 当溶液的 pH 值从 3.5 增加到 7.5, 其最大吸附量从 $9.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $9.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且达到平衡后溶液的 pH 基本不变, pH 对山茶籽粉吸附亚甲基蓝的影响不显著.
- (4) ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 均小于 0, 表明该反应是自发、放热、趋于有序的吸附过程.

参 考 文 献

[1] Grégorio C. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1061-1085

[2] 马凤霞, 刘坤, 孟凡霞, 等. Keggin 和 Dawson 结构多金属钨酸盐光催化脱色偶氮染料[J]. *化学研究与应用*, 2009, (7): 1042-1045

[3] Mittal A, Malviya A, Kaur D, et al. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2): 229-240

[4] Gadd G M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(1): 13-28

[5] Forgacs E, Cserhúti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971

[6] Senthilkumaar S, Kalaamani P, Porkodi K, et al. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(14): 1618-1625

[7] Wang S, Zhu Z H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 946-952

[8] 党艳, 罗倩, 李克斌, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中罗丹明 B 的吸附条件响应面法及热力学研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2601-2608

[9] 张丽, 陈建林, 刘文茂, 等. 污泥灰对模拟染料废水的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(12): 2510-2518

[10] 龚兵丽, 邱宇平, 赵雅萍, 等. 黑碳吸附亚甲基蓝染料废水的行为研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(11): 19-23

[11] 胡文华, 吴慧芳, 徐明, 等. 聚合氯化铝污泥对磷的吸附动力学及热力学[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(10): 2288-2292

[12] 冯景伟, 张曼君, 郑正, 等. 凹凸棒石对水中 3, 4 二氯苯胺的吸附[J]. *环境化学*, 2009, 28(3): 361-363

[13] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰, 等. 无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J]. *环境保护科学*, 2005, 31(132): 15-19

[14] Qin Qingdong, Ma Jun, Liu Ke. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 133-139

[15] Haquea E, Leea J E, Jangb I T, et al. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 535-542

[16] 孙德帅, 吴裕德, 姜雪琴, 等. 粉煤灰对混合染料的吸附性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(12): 45-49

[17] 王彬, 龚继来, 杨春平, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附去除水中罗丹明 B 的研究[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(11): 1009-1013

[18] 马杰, 虞琳琳, 金路, 等. 改性碳纳米管原始样品吸附亚甲基蓝的性能研究 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 646-652

[19] 周露, 陈君红, 于飞, 等. 芬顿试剂法制备磁性碳纳米管及其对亚甲基蓝的吸附性能 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 669-676

Mechanistic study on adsorption of methylene blue on tea seed powder

ZHANG Jia¹ REN Bingxiong² WANG Peng³ WANG Chongchen^{1,3*}

(1. Beijing Climate Change Response Research and Education Center (Beijing University of Civil Engineering and Architecture), Beijing, 100044, China; 2. Beijing Cycletimes Environment Science & Technology Co., Ltd., Beijing, 100037, China; 3. Key Laboratory of Urban Storm Water System and Water Environment (Beijing University of Civil Engineering and Architecture), Beijing, 100044, China)

ABSTRACT

In order to investigate the dye adsorption properties of tea seed powder, methylene blue was chose as the sorbate. The data obtained at different temperatures (298, 303, 308, 313, 318 K) were fitted with Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevish models to describe the equilibrium isotherms. The kinetics rates were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations. The Gibbs free energy (ΔG^θ), enthalpy change (ΔH^θ) and entropy change (ΔS^θ) were calculated. The results revealed that the equilibrium adsorption amount decreased with the increase of temperature. The adsorption could be well depicted by the Langmuir adsorption isotherm. The Gibbs free energy (ΔG^θ), enthalpy change (ΔH^θ) and entropy change (ΔS^θ) were negative, indicating that the adsorption was a spontaneous, exothermic and decreasing entropy process. The adsorption kinetics followed pseudo-second-order kinetic equation.

Keywords: tea seed powder, methylene blue, adsorption, thermodynamics, kinetics.